

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07134209 A**

(43) Date of publication of application: **23.05.95**

(51) Int. Cl.

G02B 5/22

(21) Application number: **05303223**

(22) Date of filing: **10.11.93**

(71) Applicant: **KUREHA CHEM IND CO LTD**

(72) Inventor:
SAKAGAMI TERUO
KATONO HIROKI
OGIWARA TAKEO

(54) **NEAR INFRARED RADIATION CUTTING FILTER**

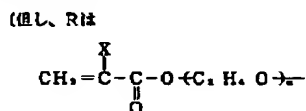
(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a lightweight near IR cutting filter capable of efficiently cutting the light in the near IR region, having good moisture resistance, capable of being easily formed, cut and ground and made of synthetic resin.

CONSTITUTION: This filter contains a copolymer component obtained by copolymerizing the mixed monomer consisting of a phosphate group-contg. monomer expressed by the formula, a fluorine atom-contg. monomer and a monomer copolymerizable with these monomers and an ionic metallic component linked to the phosphate group of the copolymer component and consisting essentially of copper ion.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

PO (OH). R...
(但し、Rは



(Xは水素原子またはメチル基を示し、mは0~5の整数である。)
を示し、nは1または2である。)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-134209

(43) 公開日 平成7年(1995)5月23日

(51) Int.Cl.⁶

G 0 2 B 5/22

識別記号

庁内整理番号

8507-2K

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平5-303223

(22) 出願日 平成5年(1993)11月10日

(71) 出願人 000001100

呉羽化学工業株式会社

東京都中央区日本橋堀留町1丁目9番11号

(72) 発明者 阪上 輝夫

福島県いわき市錦町中迎3丁目2-7

(72) 発明者 上遠野 浩樹

福島県いわき市錦町落合1-7

(72) 発明者 萩原 武男

福島県いわき市錦町中迎2丁目3-6

(74) 代理人 弁理士 大井 正彦

(54) 【発明の名称】 近赤外線カットフィルター

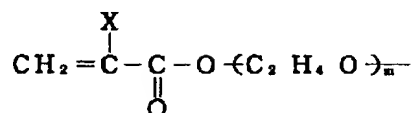
(57) 【要約】

【目的】 近赤外領域の光を効率よくカットすることができ、軽量で、良好な耐湿性を有し、成形・切削・研磨等の加工が容易である合成樹脂製の近赤外線カットフィルターを提供することにある。

【構成】 下記化1で表されるリン酸基含有単量体、フ

$\text{PO}(\text{OH})_2 \text{R}_m$

〔但し、Rは



(Xは水素原子またはメチル基を示し、mは0~5の整数である。)

を示し、nは1または2である。)

ッ素原子含有単量体およびこれらの単量体と共重合可能な共重合性単量体からなる混合単量体を共重合して得られる共重合体成分と、この共重合体成分のリン酸基に結合された、銅イオンを主体とするイオン性金属成分とを含有してなることを特徴とする。

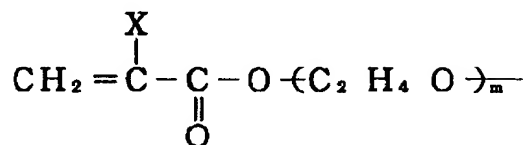
【化1】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記化 1 で表されるリン酸基含有単量体、フッ素原子含有単量体およびこれらの単量体と共重合可能な共重合性単量体からなる混合単量体を共重合して得られる共重合体成分と、この共重合体成分のリン酸 *



〔但し、R は



〔X は水素原子またはメチル基を示し、m は 0～5 の整数である。〕

を示し、n は 1 または 2 である。〕

【請求項 2】 共重合体成分を得るために用いる混合単量体が、リン酸基含有単量体 3～60 重量%と、フッ素原子含有単量体 4～70 重量%と、共重合性単量体 10～93 重量%とからなることを特徴とする請求項 1 に記載の近赤外線カットフィルター。

【請求項 3】 混合単量体を構成するフッ素原子含有単量体が、炭素数 1～8 のフッ素化アルキル基を有するフッ素化アルキルアクリレートおよび／またはフッ素化アルキルメタクリレートであることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の近赤外線カットフィルター。

【請求項 4】 イオン性金属成分の含有割合が、共重合体成分 100 重量部あたり 0.1～20 重量部であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の近赤外線カットフィルター。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は近赤外線カットフィルターに関し、更に詳しくは、近赤外領域の光を効率よくカットすることができて視感度補正に好適な光吸収特性を有すると共に、耐湿性に優れた合成樹脂製の近赤外線カットフィルターに関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、カメラの測光用フィルターや視感度補正用フィルターとして、特殊なリン酸系ガラスに銅イオンが含有されたガラス製の近赤外線カットフィルタ ※

* 基に結合された、銅イオンを主体とするイオン性金属成分とを含有してなることを特徴とする近赤外線カットフィルター。

【化 1】

※一が用いられてきた。

【0003】 しかし、これらのガラス製の近赤外線カットフィルターは、重く、耐湿性が低くて経時的に失透を生じやすいものであり、また、ガラス製のフィルターを製造するに際して成形・切削・研磨等の加工が難しい等、多くの問題を有している。このため、軽量で、耐湿性が良好で、加工が容易な近赤外線カットフィルターの出現が強く望まれていた。

【0004】

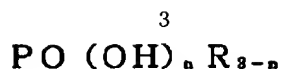
【発明が解決しようとする課題】 本発明は、このような事情に基いてなされたものである。本発明の目的は、近赤外領域（700～1000 nm）の光を効率よくカットすることができ、軽量で、良好な耐湿性を有し、成形・切削・研磨等の加工が容易である合成樹脂製の近赤外線カットフィルターを提供することにある。

【0005】

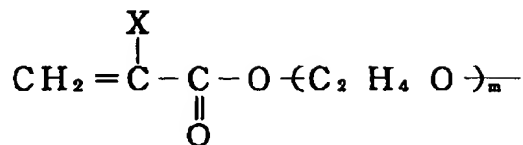
【課題を解決するための手段】 本発明の近赤外線カットフィルターは、下記化 2 で表されるリン酸基含有単量体、フッ素原子含有単量体およびこれらの単量体と共重合可能な共重合性単量体からなる混合単量体を共重合して得られる共重合体成分と、この共重合体成分のリン酸基に結合された、銅イオンを主体とするイオン性金属成分とを含有してなることを特徴とする。

【0006】

【化 2】



〔但し、Rは



(Xは水素原子またはメチル基を示し、mは0～5の整数である。)

を示し、nは1または2である。〕

【0007】また、本発明の近赤外線カットフィルターにおいては、共重合体成分を得るために用いる混合単量体が、リン酸基含有単量体3～60重量%と、フッ素原子含有単量体4～70重量%と、共重合性単量体10～93重量%とからなることが好ましい。

【0008】また、本発明の近赤外線カットフィルターにおいては、混合単量体を構成するフッ素原子含有単量体が、炭素数1～8のフッ素化アルキル基を有するフッ素化アルキルアクリレートおよび／またはフッ素化アルキルメタクリレートであることが好ましい。

【0009】また、本発明の近赤外線カットフィルターにおいては、イオン性金属成分の含有割合が、共重合体成分100重量部あたり0.1～20重量部であることが好ましい。

【0010】以下本発明について詳細に説明する。本発明の近赤外線カットフィルターは、混合単量体を共重合して得られる共重合体成分中に、銅イオンを主体とするイオン性金属成分が含有されてなる合成樹脂製のフィルターである。

【0011】上記の共重合体成分を得るために用いる混合単量体は、上記化2で表される単量体（以下、「特定のリン酸基含有単量体」ともいう。）と、フッ素原子含有単量体と、共重合性単量体とからなるものである。

【0012】上記化2で表される特定のリン酸基含有単量体は、銅イオンなどのイオン性金属成分と配位結合を形成するリン酸基を分子構造中に有している。また、特定のリン酸基含有単量体は、その分子構造中に、エチレンオキシド基を介して、ラジカル重合性の官能基であるアクリロイルオキシ基またはメタクリロイルオキシ基が結合されているため、当該特定のリン酸基含有単量体は、極めて共重合性に富み、各種単量体との共重合反応が可能となる。

【0013】特定のリン酸基含有単量体の分子構造を表す上記化2において、Rは、エチレンオキシド基が結合したアクリロイルオキシ基（Xが水素原子の場合）またはメタクリロイルオキシ基（Xがメチル基の場合）である。ここで、エチレンオキシド基の繰り返し数mは0～5の整数である。mの値が5を超える場合には、得られる共重合体の硬度が大幅に低下し、近赤外線カット

* フィルターとしての実用性に欠けるものとなる。

【0014】また、水酸基の数nは、フィルターの成形法や光学フィルターの使用目的に応じて1または2のいずれかの値を選択すればよい。nの値が2であるとき、すなわち、リン原子に結合したラジカル重合性の官能基の数が1である特定のリン酸基含有単量体は、銅イオンなどのイオン性金属成分との結合性が大きいものとなる。一方、nの値が1である特定のリン酸基含有単量体、すなわち、前記官能基の数が2である特定のリン酸基含有単量体は架橋重合性を有するものとなる。従って、本発明のフィルターを、熱可塑性樹脂の一般的な成形加工法である射出成形法或いは押出成形法により製造する場合には、nの値が2である特定のリン酸基含有単量体を用いることが好ましい。ただし、近赤外線カットフィルターの成形法はこれらに限定されるものではない。

【0015】このように、近赤外線カットフィルターの成形法、性能および使用目的に応じてnの値を選択することができるが、実際上は、nの値が1である特定のリン酸基含有単量体と、nの値が2である特定のリン酸基含有単量体とを併用することが好ましく、特に、nの値が1である特定のリン酸基含有単量体とnの値が2である特定のリン酸基含有単量体とを、モル比で1：5～5：1となる割合で用いる場合には、当該混合単量体に対して後述する銅化合物を主体とする金属化合物の溶解性が向上するので好ましい。

【0016】特定のリン酸基含有単量体が混合単量体の構成成分として含まれていることにより、得られる共重合体成分中に、イオン性金属成分と結合可能なリン酸基を導入することができる。

【0017】混合単量体には、上記の特定のリン酸基含有単量体とともに、フッ素原子含有単量体が必須成分として含有されている。

【0018】このフッ素原子含有単量体が混合単量体の構成成分として含まれていることにより、得られる共重合体成分は、吸湿性が小さく、近赤外線カットフィルターに要求される硬度条件を満足するものとなり、このような共重合体成分によって構成される本発明のフィルターは、耐湿性および形状保持性に優れたものとなる。

【0019】混合単量体を構成するフッ素原子含有単量体としては、ラジカル重合性の官能基およびフッ素原子を分子構造中に有している化合物であれば特に限定されないが、フッ素原子の含有割合が10重量%以上であるフッ素化アルキルアクリレートおよびフッ素化アルキルメタクリレートは、特定のリン酸基含有単量体との共重合性に富むこと、および、フィルターにおける耐湿性の一層の向上が図れることから好ましい。

【0020】このようなフッ素原子含有単量体の具体例としては、トリフルオロメチルアクリレート、トリフルオロメチルメタクリレート、1, 1, 1-トリフルオロエチルアクリレート、1, 1, 1-トリフルオロエチルメタクリレート、1, 1, 1-トリフルオロプロピルアクリレート、1, 1, 1-トリフルオロプロピルメタクリレート、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエチルアクリレート、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエチルメタクリレート、1, 1, 1, 2-テトラフルオロプロピルアクリレート、1, 1, 1, 2-テトラフルオロプロピルメタクリレート、パーフルオロプロピルアクリレート、パーフルオロプロピルメタクリレート、パーフルオロブチルアクリレート、パーフルオロブチルメタクリレート、パーフルオロオクチルアクリレート、パーフルオロオクチルメタクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルアクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルメタクリレート等の炭素数1~8のフッ素化アルキル基を有するフッ素化アルキルアクリレートおよびフッ素化アルキルメタクリレート、フルオロスチレン、2, 4, 6-トリフルオロスチレン、 α -メチルフルオロスチレン、 α -メチル-2, 4, 6-トリフルオロスチレン、2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロスチレン等のフッ素原子含有芳香族ビニル化合物を挙げることができ、これらの化合物は、単独で、或いは2種以上混合してフッ素原子含有単量体を構成してもよい。これらの化合物うち、炭素数1~8のフッ素化アルキル基を有するフッ素化アルキル(メタ)アクリレートは、特定のリン酸基含有単量体との共重合性に、より一段と優れ、かつ、得られる共重合体の硬さの低下も小さく、近赤外線カットフィルターに要求される硬度維持の観点から好ましい。

【0021】混合単量体を構成する共重合性単量体としては、(1)特定のリン酸基含有単量体およびフッ素原子含有単量体と均一に溶解混合すること、(2)特定のリン酸基含有単量体およびフッ素原子含有単量体とのラジカル共重合性が良好であること、(3)光学的に透明な共重合体を得られること、等を満足するものであれば特に限定されるものではない。

【0022】このような共重合性単量体の具体例としては、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、 n -プロピルアクリレート、 n -プロピルメタクリレート等のアルキ

ル基の炭素数が1~8である低級アルキルアクリレート並びに低級アルキルメタクリレート、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、2-ヒドロキシブチルメタクリレート等のようにアルキル基をグリシジル基やヒドロキシル基で置換した変性アルキルアクリレート並びに変性アルキルメタクリレート、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、1, 4-ブタンジオールジメタクリレート、2, 2-ビス〔4-アクリロキシエトキシフェニル〕プロパン、2, 2-ビス〔4-(メタクリロキシエトキシ)フェニル〕プロパン、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート等の多官能アクリレート並びに多官能メタクリレート、アクリル酸、メタクリル酸等のカルボン酸、スチレン、 α -メチルスチレン、クロルスチレン、ジブロムスチレン、メトキシスチレン、ジビニルベンゼン等の芳香族ビニル化合物を挙げることができ、これらの化合物は、単独で、或いは2種以上混合して共重合性単量体を構成してもよい。

【0023】この共重合性単量体が混合単量体の構成成分として含まれていることにより、得られる共重合体成分は、近赤外線カットフィルターに要求される硬度条件を満足し、各種ポリマーやコート剤等との接着性を高めること等も容易となる。

【0024】本発明のフィルターを構成する共重合体成分を得るための混合単量体において、特定のリン酸基含有単量体の含有割合としては3~60重量%であることが好ましく、更に好ましくは15~50重量%とされる。この割合が3重量%未満である場合には、近赤外線カットフィルターとして好適な光吸収特性が発現されにくい。一方、この割合が60重量%を超える場合には、フィルターにおける耐湿性の改良が十分に図れなくなるとともに、フィルターとして要求される硬度条件を満足できない柔軟なものとなりやすい。

【0025】また、混合単量体におけるフッ素原子含有単量体の含有割合としては4~70重量%であることが好ましく、更に好ましくは20~60重量%とされる。この割合が4重量%未満である場合には、得られる共重合体成分の吸湿性が大きくなって、フィルターにおける耐湿性の改良が十分に図れなくなる。一方、この割合が70重量%を超える場合には、混合単量体を構成する各単量体の相溶性が低下することにより、フィルターの透明性が低下する傾向がある。

【0026】更に、混合単量体における共重合性単量体

の含有割合としては10～93重量%であることが好ましく、更に好ましくは15～65重量%とされる。この割合が10重量%未満である場合には、得られる共重合体成分の吸湿性が大きくなったり、硬度が不十分なものとなりやすい。一方、この割合が93重量%を超える場合には、近赤外線カットフィルターとしての好適な光吸収特性が得られなくなる。

【0027】本発明のフィルターを構成する共重合体成分は、特定のリン酸基含有単量体と、フッ素原子含有単量体と、共重合性単量体とよりなる混合単量体をラジカル重合させることにより得られる。ラジカル重合方法としては特に限定されるものではなく、通常のラジカル重合開始剤を用いる、塊状（キャスト）重合法、懸濁重合法、乳化重合法、溶液重合法等の公知の方法を使用することができる。

【0028】本発明のフィルターは、上記の共重合体成分中に、銅イオンを主体とするイオン性金属成分が含有されてなるものである。この銅イオンを主体とするイオン性金属成分は、共重合体成分中に存在するリン酸基をリガンドとして配位結合的に結合されることによって共重合体成分中に保持され、リン酸基との相互作用によって近赤外領域の光を効率よく吸収する作用を有するものである。従って、銅イオンを主体とするイオン性金属成分を含有してなる共重合体成分は、近赤外領域に特徴ある光吸収特性を示すものとなる。

【0029】このような銅イオンを主体とするイオン性金属成分は、銅化合物を主成分とする金属化合物を上記の共重合体成分または混合単量体に添加することによって共重合体成分中に含有させることができる。ここに、「銅化合物を主成分とする」とは、前記金属化合物に含まれる全てのイオン性金属成分の中で銅イオンの占める割合が80重量%以上であることを意味する。具体的には、2価の銅イオンからなる化合物と、他の金属イオンによる化合物とが、前記割合を満足する条件で含有されてなる化合物である。銅イオンの割合が80重量%未満である場合には、得られるフィルターの近赤外領域における光の吸収が不十分なものとなる。

【0030】上記の金属化合物を構成する銅化合物としては、種々のものを用いることができるが、その具体例として、酢酸銅、塩化銅、ギ酸銅、ステアリン酸銅、安息香酸銅、エチルアセト酢酸銅、ピロリン酸銅、ナフテン酸銅、クエン酸銅等の無水物や水和物を挙げることができる。なお、銅化合物は、これらのみに限定されるものではない。

【0031】また、上記の金属化合物を構成する、他の金属イオンによる化合物としては、ナトリウム、カリウム、カルシウム、鉄、マンガン、コバルト、マグネシウム、ニッケル等を金属イオン成分とする化合物が用いられる。

【0032】本発明において、銅化合物を主成分とする

金属化合物の使用割合は、共重合体または混合単量体100重量部に対して0.1～50重量部であることが好ましく、更に好ましくは0.1～40重量部である。前記金属化合物の使用割合が0.1重量部未満である場合には、得られるフィルターの近赤外領域における光の吸収が不十分なものとなる。一方、この使用割合が50重量部を超える場合には、イオン性金属成分が共重合体中に均一に含有されにくくなる。また、本発明のフィルターにおける銅イオンを主体とするイオン性金属成分の含有割合としては、共重合体成分100重量部に対して0.1～20重量部であることが好ましい。前記イオン性金属成分の含有割合が0.1重量部未満であるフィルターは、近赤外領域における光の吸収が不十分なものとなる。一方、この含有割合が20重量部を超えるフィルターは、イオン性金属成分が共重合体中に均一に含有されにくくなり、近赤外領域における光の吸収にバラツキが生じやすくなる。

【0033】これら銅イオンを主体とするイオン性金属成分を共重合体成分に含有させる方法としては、特に限定されるものではないが、好ましい方法として、以下の2通りの方法を挙げることができる。

【0034】（1）混合単量体のラジカル重合を行う前に、当該混合単量体中に、前記金属化合物を添加して溶解含有させることにより、金属化合物と混合単量体とよりなる単量体混合物を調製し、この単量体混合物をラジカル重合させる方法。

【0035】（2）混合単量体のラジカル重合を行って得られた共重合体成分中に、前記金属化合物を添加して混合する方法。共重合体成分中に混合する方法としては、溶解させた共重合体成分中に金属化合物を添加混合する方法、共重合体成分を有機溶剤に溶解させ、この溶液に金属化合物を添加混合する方法等を用いることができる。

【0036】上記（1）および（2）のような方法により、銅イオンを主体とするイオン性金属成分が共重合体成分中に含有されてなるフィルター材料を得ることができる。このフィルター材料を、目的、用途に応じて、板状、円柱状、レンズ状等の形状に成形、研磨することによって本発明のフィルターを製造することができる。

【0037】以上において、添加された前記金属化合物のイオン性金属成分が、混合単量体中または共重合体中に存在するリガンドとしてのリン酸基と結合する際において、イオン性金属成分のカウンターイオンが排出される。このカウンターイオンを除去する方法として、得られるフィルター材料を、水や各種の有機溶剤に浸漬することによって抽出除去する方法を用いることができる。また、上記（1）の方法によってイオン性金属成分が含有された共重合体成分を得る場合には、重合前の単量体混合物について、ろ過、加熱、真空吸引処理等を行うことにより除去する方法を用いることもできる。また、カ

ウンターイオンが少量である場合には、上記の除去操作を行わずに、そのままフィルター材料として使用することもできる。

【0038】以上のようにして得られる本発明のフィルターは、近赤外領域の光を効率よく吸収することができ、フォトダイオードの特性を調整する測光用フィルターや、特に赤色の視感度補正用フィルター等として好適に用いることができる。

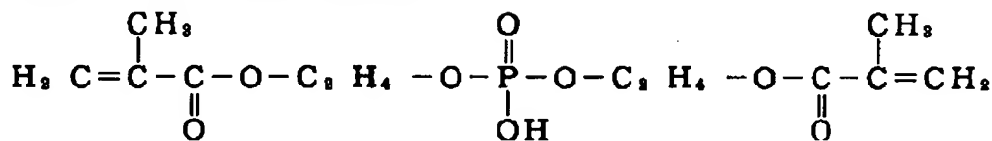
【0039】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明するが、本発明がこれらによって限定されるものではない。なお、以下において、「部」は「重量部」を意味する。

【0040】〔実施例1〕下記化3で表される特定のリン酸基含有単量体10部と、下記化4で表される特定のリン酸基含有単量体10部と、トリフルオロメチルメタクリレート58.5部と、ジエチレングリコールジメタクリレート20部と、 α -メチルスチレン1.5部とを良く混合して混合単量体を調製した。この混合単量体に、無水安息香酸銅14部（混合単量体100部に対する銅イオンの含有量が2.9部）を添加し、60℃で攪拌混合することによって十分に溶解させ、無水安息香酸銅が混合単量体中に溶解されてなる単量体混合物を得た。

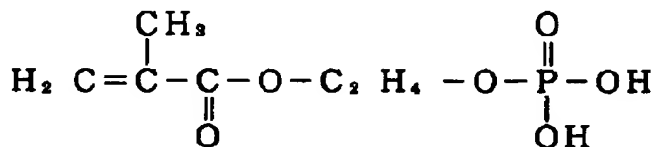
【0041】

【化3】



【0042】

【化4】



【0043】以上のようにして調製された単量体混合物に、 t -ブチルパーオキシビバレート2.0部を添加し、45℃で16時間、次いで60℃で8時間、更に90℃で3時間と順次異なる温度で加熱して注型重合を行うことにより、銅イオンが含有された架橋重合体よりなるフィルター材料を得た。このフィルター材料を切削して厚み1mmの板状体を作製し、これをメタノールに浸漬することにより、添加した無水安息香酸銅の酸基成分の約95重量%に相当する安息香酸を抽出除去した後、表面研磨を行って本発明のフィルターを製造した。このフィルターの比重は1.36と小さく、屈折率は1.512であった。

【0044】この実施例のフィルターについて、分光光度計を用いて分光透過率曲線を測定した。結果を図1に示す。図1の実線1に示すように、この実施例のフィルターは、近赤外領域（700～1000nm）の光を効率よく吸収することがわかる。

【0045】次に、実施例1のフィルターの耐湿性を評価するために、高温高湿環境下（温度60℃、相対湿度90%）にフィルターを放置し、1000時間経過後、外観を目視により観察し、更に、上記と同様にして分光透過率曲線を測定した。その結果、外観上の変化は全く認められず、また、測定された分光透過率曲線も、試験前に測定された曲線（図1の実線1）と殆ど同様であり、初期の良好な光吸収特性が維持されていた。

【0046】〔比較例1〕トリフルオロメチルメタクリ

※リン酸基含有単量体10部と、下記化4で表される特定のリン酸基含有単量体10部と、トリフルオロメチルメタクリレート58.5部と、ジエチレングリコールジメタクリレート20部と、 α -メチルスチレン1.5部とを良く混合して混合単量体を調製した。この混合単量体に、無水安息香酸銅14部（混合単量体100部に対する銅イオンの含有量が2.9部）を添加し、60℃で攪拌混合することによって十分に溶解させ、無水安息香酸銅が混合単量体中に溶解されてなる単量体混合物を得た。

【0041】

【化3】

※レートに代えて、メチルメタクリレート58.5部を用いたこと以外は実施例1と同様にしてフィルターを製造した。この比較例のフィルターについて、分光光度計を用いて分光透過率曲線を測定したところ、実施例1のフィルターと同様の分光透過率曲線が測定された。

【0047】次に、比較例1のフィルターの耐湿性を評価するために、高温高湿環境下（温度60℃、相対湿度90%）にフィルターを放置し、800時間および1000時間経過後、外観を目視により観察し、更に、1000時間経過後に上記と同様にして分光透過率曲線を測定した。その結果、800時間経過後において、フィルター表面に極薄い白い斑点が若干認められ、1000時間経過後においては、フィルター表面に多くの白い斑点が認められた。また、1000時間経過後において測定された分光透過率曲線は、試験前に測定された曲線に比べて、可視領域（350～700nm）における透過率が10%程度低下していた。

【0048】〔実施例2〕上記化3で表される特定のリン酸基含有単量体15部と、上記化4で表される特定のリン酸基含有単量体15部と、1,1,1-トリフルオロエチルメタクリレート45部と、1,4-ブタンジオールジアクリレート20部と、メタクリル酸5部とを良く混合して混合単量体を調製した。この混合単量体に、無水酢酸銅15部（混合単量体100部に対する銅イオンの含有量が5.3部）と、シュウ酸鉄（II）2水和物（ $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）1部（全金属に対する鉄イ

オンの含有割合が5.4重量%)とを添加し、60℃で攪拌混合することによって十分に溶解させ、無水酢酸銅およびシュウ酸鉄が混合単量体中に溶解されてなる単量体混合物を得た。

【0049】以上のようにして調製された単量体混合物を用い、実施例1と同様にして注型重合を行うことにより、銅イオンおよび鉄イオンが含有された架橋重合体よりなるフィルター材料を得た。このフィルター材料を切削して厚み1mmの板状体を作製し、これをメタノールに浸漬することにより、添加した無水酢酸銅およびシュウ酸鉄(II)2水和物の酸基成分の合計に対して約93重量%に相当する酢酸およびシュウ酸を抽出除去し、次いで、表面研磨を行って本発明のフィルターを製造した。このフィルターの比重は1.34と小さく、屈折率は1.511であった。

【0050】この実施例のフィルターについて、分光光度計を用いて分光透過率曲線を測定した。結果を併せて図1に示す。図1の破線2に示すように、この実施例のフィルターは、近赤外領域(700~1000nm)の光を効率よく吸収することがわかる。

【0051】次に、実施例2のフィルターの耐湿性を評価するために、高温高湿環境下(温度60℃、相対湿度90%)にフィルターを放置し、1000時間経過後、外観を目視により観察し、更に、上記と同様にして分光透過率曲線を測定した。その結果、外観上の変化は全く認められず、また、測定された分光透過率曲線も、試験前に測定された曲線(図1の破線2)と殆ど同様であり、初期の良好な光吸収特性が維持されていた。

【0052】【比較例2】1,1,1-トリフルオロエチルメタクリレートに代えて、メチルメタクリレート45部を用いたこと以外は実施例2と同様にしてフィルターを製造した。この比較例のフィルターについて、分光光度計を用いて分光透過率曲線を測定したところ、実施例2のフィルターと同様の分光透過率曲線が測定され *

*た。

【0053】次に、比較例2のフィルターの耐湿性を評価するために、高温高湿環境下(温度60℃、相対湿度90%)にフィルターを放置し、800時間および1000時間経過後、外観を目視により観察し、更に、1000時間経過後に上記と同様にして分光透過率曲線を測定した。その結果、800時間経過後において、フィルター表面に極薄い白い斑点が若干認められ、1000時間経過後においては斑点の数が増加していた。また、1000時間経過後において測定された分光透過率曲線は、試験前に測定された曲線に比べて、可視領域(350~700nm)における透過率が13%程度低下していた。

【0054】

【発明の効果】以上のように、本発明の近赤外線カットフィルターは、特定のリン酸基含有単量体と、フッ素原子含有単量体と、共重合性単量体とからなる混合単量体を共重合して得られる共重合体成分中に、銅イオンを主体とするイオン性金属成分が含有されてなるものである。近赤外領域の光を効率よくカットすることができ、軽量で、かつ、成形・切削・研磨等の加工を容易に行うことができ生産性に優れ、しかも、優れた耐湿性を有するものであって、高温高湿環境下にも使用する場合でも経時的な劣化を生じさせない。従って、本発明の近赤外線カットフィルターは、カメラの測光用フィルターや視感度補正用フィルターとして好適に用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1および実施例2のフィルターについての分光透過率曲線図である。

【符号の説明】

- 1 実施例1の光学フィルターの分光透過率曲線
- 2 実施例1の光学フィルターの分光透過率曲線

【図1】

